

## METHOD FOR MANUFACTURING PRODUCT COATED WITH FUNCTIONAL MEMBRANE AND PRODUCT COATED WITH FUNCTIONAL MEMBRANE

**Patent number:** JP2001253007  
**Publication date:** 2001-09-18  
**Inventor:** MATSUMOTO AKIO; KOJIMA SHIGERU; SHIGESATO YUZO; HASHIMOTO KAZUHITO  
**Applicant:** TOTO LTD  
**Classification:**  
- **international:** B32B15/04; B01D53/86; B01J21/08; B21B45/00; C23C14/06; C23C14/08; C23C14/10; C23C14/56  
- **European:**  
**Application number:** JP20000063702 20000308  
**Priority number(s):** JP20000063702 20000308

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2001253007

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for coating the surface of a base material with a film, which contains a photocatalyst optically excitable by visible light and developing decomposition properties or hydrophilicity by optical excitation and has uniformity and high strength, at a low cost, and a coated product. **SOLUTION:** A product coated with a functional membrane is manufactured by unwinding a base material from a base material roll to coat the same with the functional membrane and processing the coated base material into a desired shape by post-processing before winding the same into roll form.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-253007

(P2001-253007A)

(43)公開日 平成13年9月18日(2001.9.18)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 3 2 B 15/04  
B 0 1 D 53/86  
B 0 1 J 21/08  
B 2 1 B 45/00  
C 2 3 C 14/06

識別記号

F I

テ-マコード(参考)

B 3 2 B 15/04  
B 0 1 J 21/08  
B 2 1 B 45/00  
C 2 3 C 14/06  
14/08

Z 4 D 0 4 8  
A 4 F 1 0 0  
A 4 G 0 6 9  
M 4 K 0 2 9  
E

審査請求 未請求 請求項の数34 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-63702(P2000-63702)

(22)出願日

平成12年3月8日(2000.3.8)

(71)出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者 松本 彰夫

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 小島 茂

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 重里 有三

神奈川県横浜市神奈川区六角橋5丁目11番16号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法、及び機能性薄膜がコーティングされた製品

(57)【要約】

【目的】可視光により光励起可能な、光励起により分解性や親水性を発現する光触媒を含有する、均一で高強度の膜を低成本で基材表面にコーティングする方法、およびコーティングされた製品を提供することを目的とする。

【解決手段】ロール状の基材を巻き戻した後に機能性薄膜をコーティングし、さらにロール状に巻き取った基材を、後加工により所望の形状に加工することを特徴とする、機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロール状の基材を巻き戻した後に機能性薄膜をコーティングし、さらにロール状に巻き取った基材を、後加工により所望の形状に加工することを特徴とする、機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項2】 前記機能性薄膜がドライプロセスにより形成された、請求項1に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項3】 前記ドライプロセスが蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法よりなる群より選ばれたものである、請求項2に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項4】 前記基材が鋼板である、請求項1乃至3に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項5】 前記機能が防汚性、抗菌性、セルフクリーニング性、親水性、耐久性、耐摺動性、耐食性、装飾性よりなる群より選ばれたものである、請求項1乃至4に記載の、機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項6】 前記機能性薄膜が主成分として光触媒を含み、前記機能が防汚性・抗菌性・セルフクリーニング性、親水性よりなる群より選ばれたものである、請求項1乃至5に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項7】 前記光触媒が主成分として酸化チタンを含む請求項6に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項8】 前記酸化チタンが、酸素/チタン比の異なる化合物を複数種類含む、請求項7に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項9】 前記酸化チタンが主成分としてTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む、請求項8に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項10】 前記酸化チタンが主成分としてさらにTiO<sub>2</sub>を含む、請求項9に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項11】 前記酸化チタンが主成分として結晶性の酸化チタンを含む請求項7乃至10に記載の、機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項12】 前記酸化チタンが主成分としてさらにアモルファス状の酸化チタンを含む、請求項11に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項13】 前記光触媒を含有する層が、組成の異なる複数の層からなることを特徴とする、請求項6乃至12に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項14】 前記光触媒を含有する層が厚み方向に連続的に組成が変化する層である、請求項6乃至12

に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項15】 前記光触媒の主成分が酸化チタンであり、前記製膜方法がドライプロセスであり、前記光触媒を含有する層が厚み方向に表面に近い層ほど酸素/チタン比が大きい、請求項13乃至14に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項16】 前記光触媒を含有する層が厚み方向に表面に近い層ほど酸素/チタン比が大きい層とするための手段が、表面に近い層を積層するに従い基板温度を高くすることである、請求項15に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項17】 前記光触媒を含有する層が厚み方向に表面に近い層ほど酸素/チタン比が大きい層とするための手段が、表面に近い層を積層するに従い雰囲気の酸素濃度を高くすることである、請求項15に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項18】 前記光触媒を含有する層が厚み方向に表面に近い層ほど酸素/チタン比が大きい層とするための手段が、表面に近い層を積層するに従い酸素/チタン比が高いターゲットを用いることである、請求項15に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項19】 前記光触媒を含有する層が、組成の異なる複数の種類の層が、交互に又はランダムに積層されたものである、請求項6乃至12に記載の基材表面に機能性を付与する方法。

【請求項20】 前記光触媒を含有する層が、組成の異なる複数のターゲットを用いる物理的製膜法により製膜された、請求項19に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項21】 前記光触媒を含有する層がさらに蓄水性、親水性、バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質を含む、請求項6乃至20に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項22】 前記蓄水性、親水性、バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質の主成分がシリカである、請求項21に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項23】 前記蓄水性、親水性、バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質の含有率が、前記光触媒を含有する層の厚み方向に表面に近い部分ほど大きい、請求項21乃至22に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項24】 前記光触媒を含有する層の製膜方法がドライプロセスであり、ターゲットとして、前記光触媒を構成する成分と前記蓄水性、親水性、バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる成分の両方を含むターゲットを用いる、請求項21乃至23に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項25】 前記光触媒を含有する層の製膜方法がドライプロセスであり、ターゲットとして、前記光触媒を構成する成分を含むターゲットと前記蓄水性、親水性、バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる成分を含むターゲットの両方を用いる、請求項21乃至23に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項26】 前記光触媒を含有する層の上にさらに蓄水性、親水性、バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質を含む層を形成した、請求項6乃至25に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項27】 前記蓄水性、親水性、バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質の主成分がシリカである、請求項26に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項28】 前記光触媒を含有する層と前記蓄水性、親水性、バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質を含む層の両方がドライプロセスにより形成された、請求項26乃至27に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項29】 前記機能性薄膜の厚みが10nm～50μm、さらに好ましくは50nm～5μmである、請求項1乃至28に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項30】 前記光触媒を含有する層の厚みが10nm～10μm、さらに好ましくは50nm～1μmである、請求項6乃至29に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項31】 前記蓄水性、親水性、バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質を含む層の厚みが5nm～2μm、さらに好ましくは10nm～200nmである、請求項26乃至30に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項32】 前記製品若しくは前記製品と複合することにより製造する製品が、乗り物用ガラス、建造物窓ガラス、車両用ミラー、道路鏡、計器盤カバー、眼鏡レンズ、ヘルメットシールド、ゴーグル、保温ショーケース、積氷雪の防止屋根、氷柱形成防止建材、積氷雪防止アンテナ、通信障害の防止材料、積氷雪防止送電線、円錐放電防止材料、浴室用天井材、便器用配管、給水用配管、小便器、大便器、便器用トラップ、洗面ボウル、洗面トラップ、浴槽、浴室用壁材、浴室用床材、浴室用グレーチング、シャワーフック、浴槽ハンドグリップ、浴槽エプロン部、浴槽排水栓、浴室用窓、浴室用窓枠、浴室窓の床板、浴室照明器具、排水目皿、排水ピット、浴室扉、浴室扉枠、浴室窓の棟、浴室扉の棟、すのこ、マット、石鹼置き、手桶、浴室用鏡、風呂椅子、トランスファーボード、給湯機、浴室用収納棚、浴室用手すり、風呂蓋、浴室用タオル掛け、シャワーチェア、洗面

器置き台等の浴室用部材、台所用キッチンバック、台所用床材、シンク、キッチンカウンタ、排水籠、食器乾燥機、食器洗浄器、コンロ、レンジフード、換気扇、コンロ着火部、トイレ用床材、トイレ用壁材、トイレ用天井、ボールタップ、止水栓、紙巻き器、便座、昇降便座、トイレ用扉、トイレブース用鍵、トイレ用タオル掛け、便蓋、トイレ用手すり、トイレ用カウンタ、フランシュバルブ、タンク、洗浄機能付き便座の吐水ノズル等のトイレ用部材、洗面トラップ、洗面所用鏡、洗面用収納棚、排水栓、歯ブラシ立て、洗面鏡用照明器具、洗面カウンタ、水石鹼供給器、洗面器、口腔洗浄器、手指乾燥機、洗濯槽、洗濯機蓋、洗濯機パン、脱水槽、空調機フィルタ、タッチパネル、水栓金具、人体検知センサーのカバー、シャワーホース、シャワーへッド、シャワー吐水部、シーラント、目地、摺動部品、機械部品、衣類、カーペット、カーテンウォール、壁材、屋根材、床材、壁紙、冷蔵ケース、カメラファインダー、ビニールハウス天井、自動車ルームミラー、デンタルミラー、壁紙、鋼板コイル、テント、フィルム、ラミネート材、シート、織布、不織布、繊維、無機繊維、SMC、BMCのいずれかである、請求項1乃至31に記載の機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法。

【請求項33】 請求項1乃至32に記載の製造方法により製造された機能性薄膜がコーティングされた製品。

【請求項34】 請求項33に記載の製品を製造するための、機能性薄膜がコーティングされた基材。

【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ロール状の基材に機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法及び機能性薄膜がコーティングされた製品に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】耐久性・耐食性・耐摺動性・防汚性・意匠性などの機能性薄膜を基材表面にコーティングする技術はゾルゲル法などの湿式法と、スパッタリングなどのドライプロセスに大別できる。ドライプロセスの利点は湿式法に比べ膜の耐久性が優れている点であり、フロートガラスへの反射防止膜のコーティングなどに利用されている。

【0003】その機能性薄膜の利用分野において、光触媒の有する光励起による強い酸化力を有機物分解に応用すべく、基材表面に光触媒をコーティングして抗菌性、防汚性、消臭性等を付与することは公知であるが、近年光触媒の作用として前記光励起による分解性を利用するだけでなく、光励起による親水性を利用することも行なわれるようになった。その親水性を利用できる分野としては例えば以下のものをあげることができる。

【0004】寒冷時に自動車その他の乗物の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、眼鏡のレンズ、および各種計器盤のカバーガラスが凝縮湿分で曇るのはしばしば

経験されることである。また、浴室や洗面所の鏡や眼鏡のレンズが湯気で曇ることも良く遭遇される。部材の表面に曇りが生じるのは、表面が雰囲気の露点以下の温度に置かれると雰囲気中の湿分が凝縮して表面に結露し、水滴状に成長するからである。凝縮水滴が充分に細かく、それらの直径が可視光の波長の1/2程度であれば、水滴は光を散乱し、ガラスや鏡は見掛け上不透明となり、やはり可視性が失われる。

【0005】湿分の凝縮が更に進行し、細かい凝縮水滴が互いに融合してより大きな離散した水滴に成長すれば、水滴と表面との界面並びに水滴と空気との界面における光の屈折により、それらの表面は駆り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇る。その結果、ガラスのような透明物品では透視像が歪んで透視性が低下し、鏡では反射像が乱される。更に、車両の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、車両のバックミラー、眼鏡のレンズ、マスクやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを受け、離散した多数の水滴が表面に付着すると、それらの表面は駆り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、やはり可視性が失われる。

【0006】言うまでもなく、上記“曇り”は安全性や種々の作業の能率に深い影響を与える。例えば、車両の風防ガラスや窓ガラス、車両のバックミラーが、寒冷時や雨天に駆り或いは曇ると、視界の確保が困難となり、交通の安全性が損われる。内視鏡レンズやデンタルミラー、歯科用レーザー治療器の集束レンズが曇ると、的確な診断、手術、処置の障害となる。計器盤のカバーガラスが曇るとデータの読みが困難となる。

【0007】他方、建築および塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外建造物やその塗膜の汚れが問題となっている。大気中に浮遊する煤塵や粒子は晴天には建物の屋根や外壁に堆積する。堆積物は降雨に伴い雨水により流され、建物の外壁を流下する。更に、雨天には浮遊煤塵は雨によって持ち運ばれ、建物の外壁や屋外建造物の表面を流下する。その結果、表面には、雨水の道筋に沿って汚染物質が付着する。表面が乾燥すると、表面には縞状の汚れが現れる。

【0008】また室内の水廻り空間においては、浴室廻り、洗面所廻り、トイレ廻りなどにおいて、結露による床、壁、天井の汚れや、水中の汚染物、不純物、各種微生物に起因するヌメリ、シミ等が問題になっている。

【0009】上記の問題を解決すべく、各種基材に防曇性や流滴性を付与する試みが種々為されている。基材に防曇性や流滴性を付与する手法の一つとして、基材表面の親水性を向上させる手法があり、様々な手法が提案されている。

【0010】例えば実開平3-129357には、基材の表面にポリマー層を設け、この層に紫外線を照射した後アルカリ水溶液により処理することにより高密度の酸性基を生成し、これによりポリマー層の表面を親水性にすること

からなる鏡の防曇方法が開示されている。

【0011】また実開平5-68006には、親水基を有するアクリル系モノマーと疎水基を有するモノマーとのグラフト重合体からなる防曇性皮膜が開示されている。

【0012】また特開昭55-56177にはコロイダルシリカと非イオン性界面活性剤および/又はアニオン性界面活性剤を含有する水性分散液からなる防曇剤が開示されている。

【0013】また特開平10-60665には金属酸化物ゾルを含む複合溶液を基材の表面に塗布後亜焼成することによる親水性皮膜が開示されている。

【0014】また特開昭57-147525には基材表面に無機質水性ゾルの粒子を沈着させた後に、無機質コロイド粒子および界面活性剤を含む無滴材を塗布する無滴性に優れた合成樹脂成形物の製造方法が開示されている。

【0015】しかしながらこれらの基材表面に親水性を付与する方法については、基材に防曇性や流滴性を付与するほどの高度の親水性を発現できなかったり、親水性を付与するのに複雑な工程や高額の費用や大規模な設備を必要としたり、熱処理工程が必要となるために耐熱性が劣る基材に適用できなかったり、親水性の効果が短期間しか持続しなかったり、親水性を付与するために基材表面に設けられた塗膜の耐久性や耐摩耗性が劣っていたり、塗膜によって基材の色調や透明性が変化して違和感を与えたりといった問題点が一つ又はそれ以上伴っていた。

【0016】これらの問題点を解決すべく、PCT/WO96/29375には基材表面に光触媒含有層を形成することにより、前記光触媒の光励起に応じて前記表面に親水性を付与する方法が開示されており、光触媒をゾルゲル法を用いたり、バインダーを用いたりして、基材表面に光触媒含有層を形成する方法が開示されている。またその他の基材表面に光触媒層を形成する手段として、特開平9-226042、特開平9-57911には、基材に貼り付けるためのフィルムの基材表面に光触媒を含有する層を湿式法により形成することが開示されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】ドライプロセスには前述のように機能性膜の耐久性が大きいという利点があるものの、最大の問題点は設備が大掛かりになることによるコストアップであり、例えば板ガラスのフロートラインに直結したプロセスのような大量生産の場合以外には工業的な利用は制限されていた。

【0018】また機能性膜の一例として、光触媒を含有する膜の分解性や親水性を利用する用途においては、光触媒の光励起が必要であり、この光励起には紫外線が必要であった。この紫外線は屋外の太陽光には豊富に含まれているものの、屋内においては屋内にさしこむ太陽光や室内灯からの光にはほとんど含まれていない。したがって、これらの光触媒を用いて分解性や親水性を利用す

る分野においては、太陽光を利用できない屋内等においては、専用の紫外線ランプ等を用いないとその効果を十分に発揮できず、その利用用途は限られたものになっていた。その中でも特に親水性を利用する場合においては、分解を利用する分野に比べより強い紫外線が必要であると共に、可視光による励起もより起りにくいため、屋内等における利用はほとんど不可能であった。またゾルゲル法やバインダーを用いた方法、光触媒をコートしたフィルムを貼り付ける方法などは高強度・高耐久性でかつ均一な膜を形成することは困難であった。

【0019】本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、高耐久の機能性膜を基材表面上に低成本でコーティングする方法、特に可視光により光励起可能な、光励起により分解性や親水性を発現する光触媒を含有する、均一で高強度の膜を低成本で基材表面にコーティングする方法、およびコーティングされた製品を提供することを目的とする。

#### 【0020】

【課題を解決するための手段】本発明では、上記課題を解決すべく、ロール状の基材を巻き戻した後に機能性薄膜をコーティングし、さらにロール状に巻き取った基材を、後加工により所望の形状に加工することを特徴とする、機能性薄膜がコーティングされた製品の製造方法ならびにその製造法により製造された製品を提供する。

#### 【0021】

【発明の実施の態様】まず以下に本発明の構成要素について説明する。本発明においてはロール状の基材を巻き戻した後に機能性薄膜をコーティングし、さらにロール状に巻き取った基材を、切断や打ち抜きなどの後加工により所望の形状に加工することにより、基材表面に機能性薄膜を形成する。このようにロールの巻き戻し、コーティング、ロールの巻き取りを連続して行うことにより、大面積の基材に比較的ローコストで製膜することができる。

【0022】ここでいう機能としては、耐久性、耐食性、耐摺動性、防汚性、意匠性、導電性、絶縁性、帯電防止性、誘電性、超電導性などの機能をあげることができ、その成分としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、イットリア、酸化錫、チタン酸バリウム、TiC、TiN、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ITO、シリコン、シリサイド、タンクステン、アルミニウムとその合金、モリブデンとその合金、チタンとその合金、白金とその合金、パラジウムとその合金、銅とその合金、鉄とその合金、金、各種酸化物及び非酸化物のアモルファスなどをあげることができる。

【0023】その中でも本発明の応用が好適な機能としては、親水性に起因する防曇性・セルフクリーニング性・防汚性と有機物分解性に起因する抗菌性・防汚性・防臭性などよりなる群より選ばれたものであり、特に親水性に起因する防曇性・セルフクリーニング性・防汚性を

発現させるのに好適である。

【0024】また上記機能は光触媒を含有する層を光照射により光励起することにより発現させることができが好ましく、その光励起は好ましくは可視光の照射によって可能であるものとする。通常用いられる光触媒である二酸化チタンは、紫外領域の光により光励起するが、可視領域の光にはほとんど感応しない。本発明の技術による可視光領域の光に感応する光触媒膜を含有する膜は、屋内にまでさし込む太陽光からにせよ、屋内灯からにせよ紫外光をほとんど照射されない屋内での利用に効果的である。

【0025】また、本発明における光触媒を含有する層はドライプロセスにより形成されることが好ましい。ドライプロセスの利点は、第一にはゾルゲル法やバインダー法のような温式法に比べると高充填・高強度・高耐久性の膜が形成できることであり、この点はコーティングされた基材がロール状に巻き戻される場合に膜にクラックが発生するのを防ぐ上で重要である。また第二の利点は、温式法では化学的に不安定で形成できない組成の膜を形成できる点である。

【0026】本発明が適用できるロール状の基材として好適なものとしてはステンレス、炭素鋼などの各種鋼板がまずあげられ、その他にもアルミニウムおよびその合金、チタンおよびその合金などの金属板や、各種材質のフィルム、ラミネート材をあげることができる。

【0027】このドライプロセスの手法としては蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法よりも群より選ばれた方法を用いることが好ましい。いずれの方法を用いる場合にも、上記第一及び第二の利点を満足することができ、またそれぞれの利点を満足することができる製膜条件を選ぶことができる。

【0028】本発明における光触媒としてはその主成分として酸化チタンを含むことが好ましい。また上記酸化チタンは、酸素/チタン比の異なる化合物を複数種類含むことがさらに好ましく、これにより光触媒を含有する膜は光吸収波長が異なる複数種類の光触媒を含有することになる。また酸化チタンにはCrやVなどの遷移金属イオンをドープしたり、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CuOなどと複合化することにより活性を向上させて用いることもできる。

【0029】その複数種類の酸化チタンとして特に好ましいものはTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むものであり、特にこの成分は可視光に対して感応性に富むものである。またTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の光触媒成分として好ましいものとしてはTiO<sub>2</sub>をあげることができ、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型のTiO<sub>2</sub>を用いることができる。これらの酸化チタンは上記のような結晶性のものを用いることが好ましいが、さらにアモルファス状の酸化チタンを含んでも良い。アモルファス状の酸化チタンは光触媒活性においては結晶性のものに比べて劣る場合が多いが、曲げ加工に

強いなどの別の利点がある場合もある。

【0030】またその他の本発明に応用できる光触媒としては酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸化ビスマス、三酸化タンゲステン、及びチタン酸ストロンチウム等をあげることができる。

【0031】このような光吸収波長の異なる複数種類の光触媒を含有する層を形成するにあたっては、光触媒を含有する層が厚み方向に光触媒の組成が異なる場合であっても、厚み方向には均一な組成で複数種類の光触媒が混合していても良いが、その機能をコントロールすることができる意味から、厚み方向に光触媒の組成が異なるほうがより好ましい。この厚み方向に組成が異なる層に関しては、組成の異なる複数の層からなるものでも良く、また厚み方向に連続的に組成が変化するものでも良い。このように厚み方向に組成が異なる層を製膜することに関しては、ドライプロセスを用いることにより比較的容易に達成することができ、たとえばスパッタリング法においては温度・雰囲気などの製膜条件やターゲットの組成を変化させることにより実現可能である。なおこれらの場合、温度・雰囲気・ターゲットの種類を変える手段としてはバッチ式製膜法を用いて時間の経過と共に温度・雰囲気・ターゲット種類を変化させても良く、また連続式製膜法を用いて、ゾーンにより温度・雰囲気・ターゲット種類を変化させてそれぞれのゾーンを基材が通過する手段をとることもできる。

【0032】ロール状の基材にこのように厚み方向に組成が異なる膜を形成するには、連続的製膜法が好適であり、巻き戻しと巻き取りのラインの間に連続したドライプロセスによるコーティング設備を設けることにより、ローコストで製膜が可能となる。

【0033】また前述の酸素/チタン比の異なる複数種類の酸化チタンを含む光触媒を含有する層を形成する場合には、厚み方向に表面に近い層ほど酸素/チタン比が大きいことが光触媒活性、特に可視光領域での光触媒活性を向上させるために好ましい。この場合例えば基材に近い領域においてはTiO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主成分として含まれ、表面に近い領域にはTiO<sub>2</sub>が主成分として含まれる様にすることができる。

【0034】ドライプロセスにおいて上記のような光触媒を含有する層が厚み方向に表面に近い層ほど酸素/チタン比を大きくする第一の手段としては、表面に近い層を積層するに従い基板温度を高くすることをあげることができる。この手段はバッチ式製膜、連続式製膜共に採用することが可能である。

【0035】またドライプロセスにおいて上記のような光触媒を含有する層が厚み方向に表面に近い層ほど酸素/チタン比を大きくする第二の手段としては、表面に近い層を積層するに従い雰囲気の酸素濃度を高くすることをあげることができる。この手段もバッチ式製膜、連続式製膜共に採用することが可能である。

【0036】またドライプロセスにおいて上記のような光触媒を含有する層が厚み方向に表面に近い層ほど酸素/チタン比を大きくする第三の手段としては、表面に近い層を積層するに従い酸素/チタン比が高いターゲットを用いることをあげることができる。この手段は主として連続式の製膜に用いられる手段であり、相異なるターゲットを備えた複数のコーティングチャンバーを連続して基材を通過させることにより所望の組成の膜を得ることができる。この場合それぞれのチャンバーは完全に独立していても良く、また独立しておらず連続していても良い。

【0037】また本発明における光触媒を含有する層として、組成の異なる複数の種類の層が、交互にまたはランダムに積層したものとすることもできる。このような層を形成するためには、例えば組成の異なる複数のターゲットを備えたチャンバー内で基材とターゲットを相互運動させることにより得ることができる。

【0038】本発明における光触媒を含有する層にはさらに、親水性・蓄水性・バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質を含むことが好ましい。これは、第一の理由としては光触媒の作用は励起光を受けたときには強く感應するものの、光が照射されなくなると活性の発現が著しく低下するために、親水性や蓄水性を有する物質により暗所でも活性を維持するために添加するものである。

【0039】また第二の理由としては、特にドライプロセスにより製膜された光触媒のみからなる層は湿式法により形成されたそれに比べると強度・耐久性が優れてい るものの、やはり光触媒のみでは限界があり、そこでバインダー性を有する物質を添加することにより強度・耐久性を向上させるものである。

【0040】この親水性・蓄水性・バインダー性よりなる群より選ばれた性状を発現させ、またドライプロセスにより光触媒と共にコーティング可能な物質として好適なものとしてはシリカ・ジルコニア・アルミナ・酸化錫などをあげることができるが、その中でも特に親水性・蓄水性・バインダー性をバランスよく付与する好適な物質としてシリカをあげることができる。

【0041】上記親水性・蓄水性・バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質の含有率は、前記光触媒を含有する層の厚み方向に表面に近い部分ほど大きいことが好ましく、これにより光触媒活性と膜の物理的性状をバランスよく向上させることができる。なお、このように親水性・蓄水性・バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質の含有率を膜の厚み方向にコントロールする手法としては、ドライプロセスを用いて製膜する場合には、例えば光触媒を形成するターゲットと親水性・蓄水性・バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質を形成するターゲットの2種類のターゲットを用い、それぞれの製膜比率を

変化させることをあげることができる。

【0042】また親水性・蓄水性・バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質は上記のように光触媒を含む層にさらに含有させることもできれば、また光触媒を含む層のさらに上に親水性・蓄水性・バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質を含む層を形成することもできる。この場合にも親水性・蓄水性・バインダー性よりなる群より選ばれた性状を発現する物質として好適なものとしてはシリカ・ジルコニア・アルミナ・酸化錫などをあげることができ、その中でも特に親水性・蓄水性・バインダー性をバランスよく付与する好適な物質してシリカをあげることができる。

【0043】本発明における機能性薄膜の膜厚として好適な範囲としては10nm～50μmであり、さらに好ましくは50nm～5μmである。好適な範囲の上限より大きくなると外観に不良が発生する場合があるが、外観をあまり気にしない用途では上限にはあまりこだわる必要はない。また好適な範囲の下限より小さくなると機能の発現が不十分となる場合がある。また機能性薄膜が光触媒を含有する膜である場合には、膜厚として好適な範囲としては10nm～10μmであり、さらに好ましくは50nm～1μmである。好適な範囲の上限より大きくなると外観に不良が発生する場合があるが、外観をあまり気にしない用途では上限にはあまりこだわる必要はない。また好適な範囲の下限より小さくなると光触媒活性が不十分となる場合がある。

【0044】また、前記親水性・蓄水性・バインダー性からなる群より選ばれた性状を発現させる物質を含む層を光触媒を含む層の上に設ける場合には、その層の膜厚として好適な範囲は5nm～2μmであり、さらに好ましくは10nm～200nmである。好適な範囲の上限より大きくなると光触媒活性が充分発現しない場合があり、好適な範囲の下限より小さくなると、親水性・蓄水性・バインダー性からなる群より選ばれた性状が充分発現しない場合がある。

【0045】また本発明における光触媒を含有する層中の好ましい光触媒の含有量は、5～100重量%、さらに好ましくは30～95重量%であり、好ましい下限未満であると光触媒活性が十分でない場合があり、好ましい上限以上であると光触媒を含む層の強度・耐久性が十分でなかつたり、暗所における光触媒活性の維持が十分ではない場合がある。

【0046】本発明が応用可能な製品またはその製品を貼り付けるなど複合することにより製造可能な製品としては、例えば乗り物用ガラス、建造物用窓ガラス、車両用ミラー、道路鏡、計器盤カバー、眼鏡レンズ、ヘルメットシールド、ゴーグル、保温ショーケース、積氷雪の防止屋根、氷柱形成防止建材、積氷雪防止アンテナ、通信障害の防止材料、積氷雪防止送電線、円錐放電防止材料、浴室用天井材、便器用配管、給水用配管、小便器、

大便器、便器用トラップ、洗面ボウル、洗面トラップ、浴槽、浴室用壁材、浴室用床材、浴室用グレーチング、シャワーフック、浴槽ハンドグリップ、浴槽エプロン部、浴槽排水栓、浴室用窓、浴室用窓枠、浴室窓の床板、浴室照明器具、排水目皿、排水ピット、浴室扉、浴室扉枠、浴室窓の桟、浴室扉の桟、すのこ、マット、石鹼置き、手桶、浴室用鏡、風呂椅子、トランクファーボード、給湯機、浴室用収納棚、浴室用手すり、風呂蓋、浴室用タオル掛け、シャワーチェア、洗面器置き台等の浴室用部材、台所用キッチンパック、台所用床材、シンク、キッチンカウンタ、排水籠、食器乾燥機、食器洗浄器、コンロ、レンジフード、換気扇、コンロ着火部、トイレ用床材、トイレ用壁材、トイレ用天井、ボールタップ、止水栓、紙巻き器、便座、昇降便座、トイレ用扉、トイレブース用鍵、トイレ用タオル掛け、便蓋、トイレ用手すり、トイレ用カウンタ、フラッシュバルブ、タンク、洗浄機能付き便座の吐水ノズル等のトイレ用部材、洗面トラップ、洗面所用鏡、洗面用収納棚、排水栓、歯ブラシ立て、洗面鏡用照明器具、洗面カウンタ、水石鹼供給器、洗面器、口腔洗浄器、手指乾燥機、洗濯槽、洗濯機蓋、洗濯機パン、脱水槽、空調機フィルタ、タッチパネル、水栓金具、人体検知センサーのカバー、シャワーホース、シャワーヘッド、シャワー吐水部、シーラント、目地、壁紙、冷蔵ケース、カメラファインダー、ビニールハウス天井、自動車ルームミラー、デンタルミラー、壁紙、鋼板コイル、テント、フィルム、シート、織布、不織布、繊維、無機繊維、SMC、BMCなどをあげることができる。

#### 【0047】

【実施例】RFマグネットロンスパッタリング装置（島津製作所製）にて、基板はSUS304板、ターゲットをTi2O3、SiO2、出力は夫々600W、40W、アルゴン流量40cc/min、酸素流量5cc/min、にて放電下、サンプルホルダーを0.5Hzで回転させ、Ti2O3:SiO2比80:20にて100分成膜後、次いでターゲットをTi2O3、SiO2、出力は夫々600W、40W、アルゴン流量40cc/min、酸素流量20cc/min、にて放電下、サンプルホルダーを0.5Hzで回転させ、TiO2:SiO2比80:20にて100分成膜することで、膜厚150nmのTiO2、Ti2O3積層成膜体#1を得た。Ti2O3、SiO2組成比は、Ti2O3、SiO2単独成膜での成膜スピードを基に算出し、この膜厚を組成比に概算して成膜出力を決定した。図1にBLBライトにより紫外線0.5mW/cm2照射した時の水との接触角の推移を示す。図中C、RT、Hはサンプルポジション（基板温度）を示し、Cは水冷下、RTは室温、Hはヒーター下の位置を示す。今回の成膜はヒーターに通電していないため、RTとHは同等の基板温度を示しているものと考えられる。

【0048】図1より、本スパッタリング条件にて成膜した光触媒薄膜は、良好な光触媒親水性を示すことが明らかになった。また、図2に成膜体#1上にオレイン酸を塗布し、紫外線0.5mW/cm<sup>2</sup>照射した時の水との接触角の推移を示す。

【0049】図2より、本スパッタリング条件にて成膜した光触媒薄膜は、オレイン酸分解の分解性も高く、紫外線照射後8時間で水との接触角は5°の値を示し、良好な光触媒分解性を示すことが明らかになった。

【0050】また、図3に成膜体#1の摺動試験後の水との接触角の推移を示す。成膜体#1にSUS304材を介して、荷重100g/cm<sup>2</sup>に設定後1000回摺動させて、紫外線0.5mW/cm<sup>2</sup>照射した時の光触媒薄膜表面の親水性を評価した。図3より、本スパッタリング条件にて成膜した光触媒薄膜は、摺動試験後の親水性は高く、良好な特性を示すことが明らかになった。なおこの摺動試験はコーティング後のステンレス鋼板を

巻き取る際にコーティング面と裏面が摺動することを想定して、過酷な条件で行われたものであり、この試験で問題が発生しなかったことにより、巻き取り工程での膜の耐久性には問題ないことが判った。

#### 【0051】

【発明の効果】本発明は以上のように、ロール状の基材に機能性薄膜を低成本でコーティングすることを可能とし、特に可視光感応光触媒活性による親水性・防曇性・セルフクリーニング性・防汚性・有機物分解性などの機能を発現させることを可能とする。

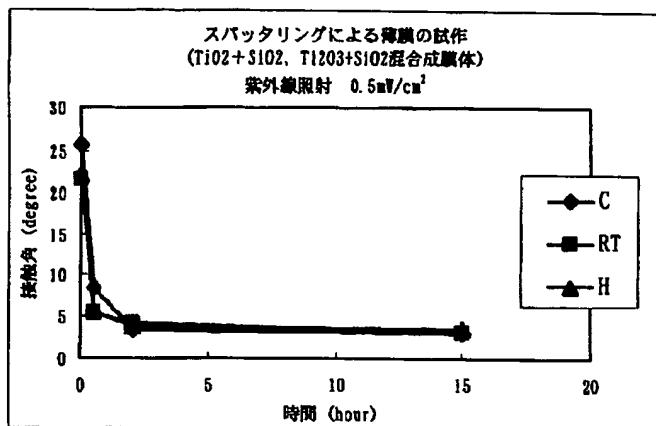
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法にて製作した膜の光触媒親水性評価結果を示すグラフである。

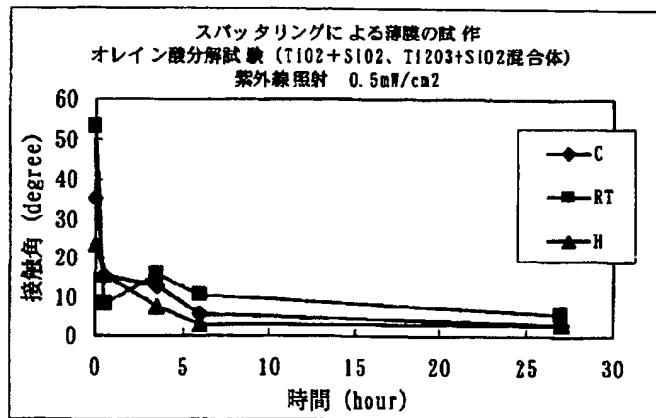
【図2】本発明の方法にて製作した膜の光触媒分解性および親水性評価結果を示すグラフである。

【図3】本発明の方法にて製作した膜の耐摺動試験後の光触媒親水性評価結果を示すグラフである。

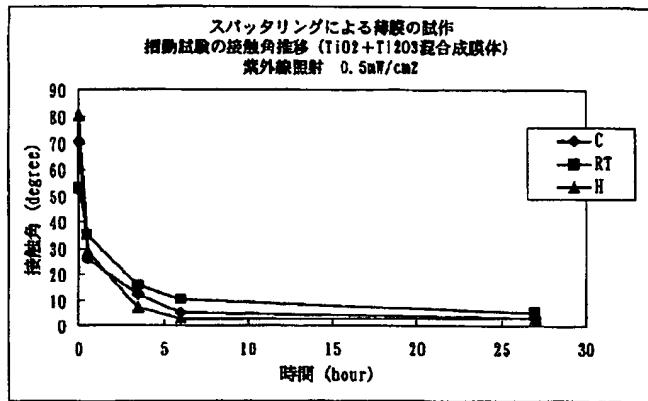
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.C1.7	識別記号	F I	チ-ク-ド' (参考)
C 23 C 14/08		C 23 C 14/10	
14/10		14/56	A
14/56			E
		B 01 D 53/36	J
			G

(72) 発明者 橋本 和仁  
神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2 ニュ  
ーシティ一本郷台D棟213

F ターム(参考) 4D048 AA17 AA21 AB03 BA06X  
BA06Y BA07X BA07Y BA39X  
BA39Y BB03 CC03 CC06  
EA01  
4F100 AA20B AA21B AB03A AR00B  
AT00A BA02 CA30B EH662  
GB31 HB00B JA11B JA20B  
JB05B JC00B JK16B JL06B  
JM02B YY00B  
4G069 AA03 AA04 AA08 BA02A  
BA02B BA04A BA04B BA18  
BA48A BB04A BB04B BC50A  
BC50B BD05A BD05B CA01  
CA02 CA03 CA11 CA17 CA18  
DA06 EA08 EA12 FB58 FC08  
4K029 AA02 AA24 BA46 BA48 BB02  
BC00 BD00 BD06 CA01 CA03  
CA05 DC02 DC05 EA01 KA01